

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Prepn. of carboxylic acid ester of alkylene oxide glycol ether - by reacting alkyl or alkylene carboxylate with alkylene oxide, with (hydr)oxide or alcoholate or alkali(ne) earth as catalyst

Patent Number : EP-335295

International patents classification : B01J-023/02 B01J-031/02 C07C-067/29 C07C-069/24 C11D-001/74

• Abstract :

EP-335295 A Carboxylic acid esters of alkylene glycol ethers are prepd. by reacting carboxylic acid esters of formula R-COOR', with ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide, at 100-200 deg.C, with direct introduction of the alkylene oxide into the ester, in presence of a (hydr)oxide or alcoholate of an alkali (ne earth) metal as catalyst. R=1-25C alkyl or 2-25C alkenyl gp.; R'=1-10C alkyl. Pref. R=7-21C (10-17C) alkyl or alkenyl gp.; R'=1-4C alkyl. Reaction is at 130-180 deg.C, using a molar ratio of ester:alkylene oxide of 1:3-4 (1:5-25), with ethylene oxide (opt. used with propylene oxide, and with 0.05-5 (0.1-3)wt.% of catalyst, w.r.t. the carboxylic acid ester. USE/ADVANTAGE - Conversion of alkylene oxide and ester are high, and the alkylene glycol ether ester (I) are obtd. in high yield and good quality, with no odour and good colour. (I) are used in prodn. of washing compsns. (claimed). (0/0)

• Publication data :

Patent Family : EP-335295 A 19891004 DW1989-40 Ger 5p *
AP: 1989EP-0105357 19890323 DSR: DE ES FR GB IT
DE3810793 A 19891012 DW1989-42 AP: 1988DE-3810793
19880330
BR8901456 A 19891114 DW1989-51
JP02149541 A 19900608 DW1990-29 AP: 1989JP-0075236
19890329

Priority n° : 1988DE-3810793 19880330

Covered countries : 7

Publications count : 4

Cited patents : DE3008174; US2678935; US4022808 A3...9038;

No-SR.Pub

Additional words : HYDROXIDE ALKALINE METAL

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (FARH) HOECHST AG
Inventor(s) : QUACK JM; SCHOLZ HJ; SCHULER W; STUHLER
H; TRAUTMANN M

• Accession codes :

Accession N° : 1989-286791 [40]
Sec. Acc. n° CPI : C1989-126932

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-A01A2 E10-
G02B N01-A N01-B N05-A
Derwent Classes : D25 E17

• Update codes :

Basic update code : 1989-40
Equiv. update code : 1989-42; 1989-51;
1990-29

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 89105357.1
 ⑳ Anmeldetag: 25.03.89
 ⑨ Int. Cl. 4: C07C 67/29 , C07C 69/24 ,
 C07C 69/52 , C11D 1/74 ,
 C07C 67/26

③① Priorität: 30.03.88 DE 3810793
 ④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 04.10.89 Patentblatt 89/40
 ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE ES FR GB IT NL

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
 Postfach 80 03 20
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)
 ⑦② Erfinder: Scholz, Hans Jürgen, Dr.
 Orthlehnnerstrasse 22
 D-8269 Burgkirchen(DE)
 Erfinder: Stühler, Herbert, Dr.
 Hochfellnstrasse 12
 D-8269 Burgkirchen(DE)
 Erfinder: Quack, Jochen Meinhard, Dr.
 Wilhelm-Reuter-Strasse 16
 D-6239 Eppstein/Taunus(DE)
 Erfinder: Schuler, Wilfried
 Fahnenstrasse 24
 D-6250 Limburg(DE)
 Erfinder: Trautmann, Manfred
 5818 Chapel Creek Ct.
 Charlotte, N.C. 28226(US)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern von Alkylenglykolethern und deren Verwendung.

⑤⑦ Es werden Carbonsäureester, insbesondere Fett-
 säureester, mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder
 Butylenoxid in Gegenwart einer Alkalimetall- oder
 Erdalkalimetall-Verbindung aus der Gruppe der Hy-
 droxide, Oxide und Alkoholate als Katalysator bei
 einer Temperatur von 100 bis 200 °C unter direktem
 Einbau des Alkylenoxids in den Carbonsäureester
 umgesetzt. Die erhaltenen Carbonsäurealkylenglyko-
 letherester werden in hoher Ausbeute und in guter
 Qualität erhalten. Sie eignen sich insbesondere als
 aktive Komponente in Waschmitteln.

EP 0 335 295 A2

Das Molverhältnis von Carbonsäureester zu Alkylenoxid, eingehalten. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise fällt der Druck mit fortschreitender Reaktion ab. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise bleibt konstant, wenn die Reaktion beendet ist. Der Zweck der angestrebten Carbonsäurealkylenglykoletherester. Es hat sich herausgestellt, daß mit der erfindungsgemäßen Katalyse nicht in der Regel noch einige Zeit die Addition von wenigen, sondern auch von vielen Alkylenoxiden bei Reaktionstemperatur gehalten, um praktische Ausbeuten zu erreichen. Da die Reaktion vollständige Umsetzung zu erreichen. Da die Reaktion in hoher Ausbeute erfolgt, ist eine Apparatur erforderlich, die dem erfindungsgemäßen Verfahren entspricht. Zwischen Alkylenoxid und Carbonsäureester wird deshalb gleichsam maßgeschneiderte Carbonsäurealkylenglykoletherester über einen sehr guten Abfuhr der Reaktionswärme erhalten. Die Umsetzung kann in der Weise vorgehen, daß das Alkylenoxid, der Carbonsäureester und der Katalysator gemeinsam auf Reaktionstemperatur erhitzt werden oder daß Carbonsäureester und Katalysator vorgelegt und auf Reaktionstemperatur erhitzt werden, worauf das Alkylenoxid zugegeben wird. Das Alkylenoxid kann auf einmal, kontinuierlich oder portionsweise zugegeben werden. Um die Abwesenheit von Wasser oder anderen Lösungsmitteln zu gewährleisten, wird Carbonsäureester oder das Reaktionsgemisch vor dem Zusetzen des Alkylenoxids sorgfältig entwässert beziehungsweise getrocknet. Dies kann beispielsweise durch Erhitzen bis auf etwa 100 °C unter Wasserstrahlvakuum erreicht werden. Die

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird bei den stehenden Carbonsäurealkylenglykoletherer Temperatur von 100 bis 200 °C, vorzugsweise entsprechen der Formel $\text{RCO}(\text{Alkylenoxid})_n$, 130 bis 180 °C, durchgeführt. Unter 100 °C OR^1 , worin R und R' die angegebene Bedeutung haben und n für die Anzahl der addierten Alkylen-
C kann es bereits zu einer Alkylenoxid-Zoxideinheiten steht.
Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu ei-

lich noch 1 Gew.-% nicht-umgesetzten Carbonsäureester, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsproduktes. Es bestand also praktisch vollständig aus Stearinsäureethylenglykolisopropylester mit im Mittel 25 Ethylenoxid-Einheiten.

Beispiel 6

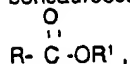
Durchführung wie im Beispiel 5, wobei 90,8 g (0,40 mol) Cocosfettsäuremethylester, 1,4 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, das sind 0,6 Gew.-% Natriumhydroxid, bezogen auf Carbonsäureester, und 440 g (10,1 mol) Ethylenoxid eingesetzt wurden. Analog Beispiel 5 bestand das Reaktionsprodukt praktisch vollständig aus Cocosfettsäureethylenglykolmethylester mit im Mittel 25 Ethylenoxid-Einheiten.

Beispiel 7

Analog Beispiel 1 wurden 134 g (0,6 mol) Cocosfettsäuremethylester und 6,7 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung, das sind 2 Gew.-% NaOH, bezogen auf Cocosfettsäuremethylester, vorgelegt und getrocknet. Die Mischung wurde zunächst, wie in Beispiel 1, bei 150 bis 160 °C mit 315 g (7,15 mol) Ethylenoxid umgesetzt (portionsweise Zugabe des Ethylenoxids innerhalb von 8 Stunden und 2 Stunden Nachreaktionszeit) und anschließend bei 120 bis 130 °C, in einem Zeitraum von 2 Stunden und ebenfalls portionsweise, mit 69 g (1,28 mol) Propylenoxid, worauf die Mischung zur Nachreaktion 10 Stunden lang bei 120 bis 130 °C gehalten wurde. Das Reaktionsprodukt enthielt von den Ausgangskomponenten lediglich noch 1 Gew.-% nicht-umgesetzten Cocosfettsäuremethylester, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsproduktes. Es bestand also praktisch vollständig aus Cocosfettsäureethylenglykolpropylenoxymethylester mit im Mittel 12 Ethylenoxid-Einheiten und 2 Propylenoxid-Einheiten.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern von Alkylenglykolethern, bei dem ein Carbonsäureester der nachstehenden Formel



worin R ein Alkylrest mit 1 bis 25 C-Atomen oder ein Alkenylrest mit 2 bis 25 C-Atomen und R' ein Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen ist, mit Alkylenoxid aus der Gruppe Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid in Gegenwart eines Katalysators bei einer

Temperatur von 100 bis 200 °C unter direktem Einbau des Alkylenoxids in den Carbonsäureester umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit einer Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Verbindung aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide und Alkoholate als Katalysator durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetall-Verbindung und die Erdalkalimetall-Verbindung in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% eingesetzt wird, Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht an Carbonsäureester.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Carbonsäureester und Alkylenoxid im Molverhältnis von 1 : 3 bis 40 eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxid Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäureester solche der angegebenen Formel eingesetzt werden, worin R ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 7 bis 21 C-Atomen und R' ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäureester solche der angegebenen Formel eingesetzt werden, worin R ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 10 bis 17 C-Atomen und R' ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von 130 bis 180 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Carbonsäureester der angegebenen Formel, worin R ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 10 bis 17 C-Atomen und R' ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist, mit Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid in Gegenwart von 0,1 bis 3 Gew.-% Katalysator bei einer Temperatur von 130 bis 180 °C umgesetzt wird, wobei der Carbonsäureester und das Alkylenoxid im Molverhältnis 1 : 5 bis 25 eingesetzt wird.

9. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 8 erhaltenen Carbonsäureester von Alkylenglykolethern zur Bereitung von Waschmitteln.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 335 295
A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89105357.1

51 Int. Cl.⁵: **C07C 67/29, C07C 69/24,
C07C 69/52, C11D 1/74,
C07C 67/26**

22 Anmeldetag: 25.03.89

30 Priorität: 30.03.88 DE 3810793

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.10.89 Patentblatt 89/40

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 19.09.90 Patentblatt 90/38

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: Scholz, Hans Jürgen, Dr.
Orthlehnerstrasse 22
D-8269 Burgkirchen(DE)
Erfinder: Stühler, Herbert, Dr.
Hochfellnstrasse 12
D-8269 Burgkirchen(DE)
Erfinder: Quack, Jochen Meinhard, Dr.
Wilhelm-Reuter-Strasse 16
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)
Erfinder: Schuler, Wilfried
Fahnenstrasse 24
D-6250 Limburg(DE)
Erfinder: Trautmann, Manfred
5818 Chapel Creek Ct.
Charlotte, N.C. 28226(US)

54 Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern von Alkylenglykolethern und deren Verwendung.

57 Es werden Carbonsäureester, insbesondere Fett-
säureester, mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder
Butylenoxid in Gegenwart einer Alkalimetall- oder
Erdalkalimetall-Verbindung aus der Gruppe der Hy-
droxide, Oxide und Alkoholate als Katalysator bei
einer Temperatur von 100 bis 200 °C unter direktem

Einbau des Alkylendioxs in den Carbonsäureester
umgesetzt. Die erhaltenen Carbonsäurealkylenglyko-
letherester werden in hoher Ausbeute und in guter
Qualität erhalten. Sie eignen sich insbesondere als
aktive Komponente in Waschmitteln.

EP 0 335 295 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 5357

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-3 008 174 (HOECHST) * Seiten 1-3; Ansprüche *	1	C 07 C 67/29 C 07 C 69/24
D,A	US-A-4 022 808 (H. YOSHIHARA et al.) * Spalte 1, Zeile 54 - Spalte 2, Zeile 38; Spalte 3, Zeilen 17-53; Spalten 17-20; Ansprüche *	1	C 07 C 69/52 C 11 D 1/74 C 07 C 67/26
D,A	US-A-2 678 935 (R.L. SUNDBERG et al.) * Spalten 2-3, Beispiele 1-3; Spalten 3-4; Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 C 69/00 C 07 C 67/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-07-1990	Prüfer KINZINGER J.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0400)